

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

_____X

In re application of:

M. Asano, et al.

n. Asano, et al.

Serial No.: 10/802,470 :

Filed: 03/17/2004

For: AN IMAGE FORMING METHOD AND AN

IMAGE FORMING APPARATUS

April 8, 2004

Group:

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

With respect to the above-captioned application, applicant claims the priority of the attached application as provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

MUSERLIAN, LUCAS and MERCANTI Attorneys for Applicants

EV40303327845 Attorneys for Applicants

Denald C. Lucas

Reg. 31,275

475 Park Avenue South New York, New York 10016

(212) 661-8000

418104

"Express Mail" mailing label No. 2005

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 27 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22315-1450

Certified Priority Document Enclosed:

JP2003-080165 March 24, 2003



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3月24日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-080165

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[JP2003-080165]

出 願 人

コニカミノルタホールディングス株式会社

)

2004年 3月22日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



1/E

(4)

【書類名】

特許願

【整理番号】

DKT2572355

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03G 15/01

【発明者】

【住所又は居所】

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

【氏名】

浅野 真生

【発明者】

【住所又は居所】

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

【氏名】

木谷 智江

【特許出願人】

【識別番号】

000001270

【氏名又は名称】

コニカ株式会社

【代表者】

岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

012265

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



【発明の名称】 画像形成装置及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項2】 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、電子写真感光体の表面層がフッ素系樹脂粒子を含有しており、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項3】 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体の表面に表面エネルギー低下剤を供給する剤付与手段を有し、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項4】 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、各色トナー間の濁度の差が最大5~45であり、且つ各色トナーの粒度分布がトナー粒子の粒径をD(μ

2/

m)とするとき、自然対数 1 n Dを横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70%以上であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項5】 各色トナー間の濁度の差が最大10~35であることを特徴とする請求項1~4に記載の画像形成装置。

【請求項6】 複数の現像手段が4つの現像手段であり、黒色系トナーを有する現像手段、黄色系トナーを有する現像手段、マゼンタ色系ドナーを有する現像手段及びシアン色系トナーを有する現像手段からなることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項7】 黒色系トナーのトナー濁度が20未満であることを特徴とする請求項1~6に記載の画像形成装置。

【請求項8】 請求項1~7に記載の画像形成装置を用いて電子写真画像を 形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー複写機やカラープリンタとして用いられる画像形成装置及び 該画像形成装置を用いた画像形成方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年カラー複写機やカラープリンタにおいても、カラー画像を求める傾向が強い。実用的に価値の高いカラー画像形成方法を通常よく用いられる呼称で大別すると、転写ドラム方式、中間転写方式、KNC方式(電子写真感光体上に多色重ね合わせ画像を作り一括転写する方式)、タンデム方式の4種類がある。

[0003]

KNC方式(電子写真感光体上に多色重ね合わせ画像を作り一括転写する方式)は、電子写真感光体(以後、単に感光体とも云う)上に多色のトナー像を重ね

合わせることから、カラー画像を形成するのに、1つの感光体でコンパクトなカラー画像形成装置を構成できるという特徴を有する(特許文献1)。

[0004]

このKNC方式のカラー画像形成では、トナー画像を感光体上で重ね合わせ、 感光体から直接記録紙へ転写するので、感光体の表面特性や各トナーの特性の違いにより、しばしば、トナー画像の転写不良に伴う画像不良が発生しやすい。

[0005]

例えば、感光体の表面エネルギーが高いとトナー粒子或いはトナー成分が感光体に付着し、感光体から記録紙へのトナーの転写不良が発生し、画像濃度の低下、転写抜け等の画像不良が発生しやすい。一方、現像剤に関しては、複数の現像剤の各トナー間の特性が調和していないと、トナーの転写はじきに伴う文字チリやブラックスポット(苺状の斑点)の画像欠陥が発生し、鮮鋭性を低下させる。

[0006]

この「転写抜け」や「文字チリ」の原因となる転写性の改善やトナーフィルミングの防止、或いはクリーニング不良を改善するために、電子写真感光体の表面層に微粒子を含有させて、表面に凹凸をつけ、感光体表面のトナーの付着力を低減し、転写性を改良したり、ブレードとの摩擦力を低減させるなどの技術が検討されてきた。例えば、感光層にアルキルシルセスキオキサン樹脂微粒子を含有させることが報告されている(特許文献 2)。しかし、アルキルシルセスキオキサン樹脂微粒子は吸湿性があり、高湿環境下では感光体の表面の濡れ性、即ち表面エネルギーが大きくなり、転写性が低下しやすいといった問題が発生する。一方、感光体表面を低表面エネルギー化するために、フッ素樹脂粉体を含有させた電子写真感光体が報告されている。しかしながらフッ素樹脂粉体では十分な表面強度が得られず、感光体表面の傷に起因したスジ故障は発生し易く、画像ボケも発生しやすいという問題があった(特許文献 3)。

[0007]

一方、電子写真プロセスに目を向けると潜像画像形成方式は、ハロゲンランプを光源とするアナログ画像形成とLEDやレーザを光源とするデジタル方式の画像形成に大別される。最近はパソコンのプリンターとして、また通常の複写機に

おいても画像処理の容易さや複合機への展開の容易さからデジタル方式の潜像画 像形成方式が急激に主流となりつつある。

[0008]

デジタル方式の画像形成では、コピーのみならず、オリジナル画像を作製する 使用法が多くなり、デジタル方式の電子写真画像形成はより高画質が要求される 傾向にある。

[0009]

前記高画質化の要求に対して、形状因子や粒度分布を制御した小粒径化したトナーを用いて、電子写真感光体上の潜像を忠実に顕像化する研究が進められているが、前記KNC方式を用いた画像形成方式にこのようなトナーを適用しても、トナーの転写性の向上、クリーニング性の改良効果が当初予想した程には上がらず、尚転写抜けや文字チリが発生しやすい。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

即ち、KNC方式を用いた画像形成方式では電子写真感光体及び現像剤の両方の特性を調整し、両方トータルのトナーの転写性を改善する事が必要であることが見出された。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

【特許文献1】

特開平9-31913号公報

$[0\ 0\ 1\ 2]$

【特許文献2】

特開平5-181291号公報

$[0\ 0\ 1\ 3]$

【特許文献3】

特開昭63-56658号公報

$[0\ 0\ 1\ 4]$

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされた。本発明の目的は、KNC方式を用いた画像形成装置を用いて良好なカラーの電子写真画像を提供することで

あり、特に多数枚の画像形成においてKNC方式を用いたカラー画像に発生しやすい、転写抜け、文字チリや鮮鋭性の劣化を改善し、鮮鋭性が良好なカラー画像を作製する電子写真方式の画像形成装置、画像形成方法を提供することにある。

[0015]

【課題を解決するための手段】

本発明のKNC方式を用いるカラー画像を形成する画像形成装置において、感光体上に重ねあわされた各色トナー像の記録紙への転写性について詳しく検討した結果、各色トナーの遊離外添剤の量が感光体から記録紙への転写性に大きく関与していることを見出し、本発明を完成した。即ち、各色トナーの内、少なくとも1つのトナーに、遊離外添剤が多い、濁度の大きいトナーを用いることにより、感光体から記録紙へのトナーの転写性が顕著に改善され、転写抜けや文字チリ等の画像欠陥が少なく、鮮鋭性が良好カラーの電子写真画像を形成することができる。

[0016]

即ち、本発明の目的は下記構成の何れかを採ることにより達成される。

1. 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

2. 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、電子写真感光体の表面層がフッ素系樹脂粒子を含有しており、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

[0018]

3. 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体の表面に表面エネルギー低下剤を供給する剤付与手段を有し、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

[0019]

4. 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、各色トナー間の濁度の差が最大5~45であり、且つ各色トナーの粒度分布がトナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数 1 n Dを横軸にとり、この横軸を 0. 23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(m2)が m3 の %以上であることを特徴とする画像形成装置。

[0020]

5. 各色トナー間の濁度の差が最大10~35であることを特徴とする前記1~4に記載の画像形成装置。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

6. 複数の現像手段が4つの現像手段であり、黒色系トナーを有する現像手段、黄色系トナーを有する現像手段、マゼンタ色系トナーを有する現像手段及びシアン色系トナーを有する現像手段からなることを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載の画像形成装置。

[0022]

7. 黒色系トナーのトナー濁度が20未満であることを特徴とする前記1~6 に記載の画像形成装置。

[0023]

8. 前記1~7に記載の画像形成装置を用いて電子写真画像を形成することを 特徴とする画像形成方法。

[0024]

以下、本発明について更に詳細に説明する。

図1に本発明のKNC方式を用いた画像形成装置の断面図を示す。

(帯電・除電)

図において10は電子写真感光体である感光体ドラムで、有機感光層をドラム上に塗布したもので接地されて時計方向に駆動回転される。12はスコロトロン帯電器で、電子写真感光体10周面に対し V_H の一様な帯電を V_G に電位保持されたグリッドとコロナ放電ワイヤによるコロナ放電によって与えられる。このスコロトロン帯電器12による帯電に先だって、前プリントまでの感光体の履歴をなくすために発光ダイオード等を用いた帯電前露光手段(PCL)11による露光を行って感光体周面の除電をしておく。

(露光)

感光体ドラムへの一様帯電ののち像露光手段13により画像信号に基づいた像露光が行われる。像露光手段13は図示しないレーザダイオードを発光光源とし回転するポリゴンミラー131、コリメートレンズ132等を通過し、反射ミラー133A、133Bにより光路を曲げられ、100 によって潜像が形成されるされるもので、電子写真感光体100 の回転(副走査)によって潜像が形成される。本実施例では文字部に対して露光を行い、文字部の方が低電位100 にとなるような反転潜像を形成する。

(現像)

電子写真感光体10周縁にはイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、黒色(Bk)等のトナーとキャリアとから成る現像剤をそれぞれ内蔵した現像器(現像手段)14Y、14M、14C、14Bkが設けられていて、先ず1色目の現像がマグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ141に

よって行われる。現像剤はフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、ポリエステルを主材料として色に応じた顔料と荷電制御剤、シリカ、酸化チタン等を加えたトナーとからなるもので、現像剤は層形成棒 142によって現像スリーブ 141上に $300\sim600$ μ mの層厚に規制されて現像域へと搬送される。

[0025]

現像域における現像スリーブ141と電子写真感光体10との間隙は層厚(現像剤)よりも大きい $0.4\sim1.0$ mmとして、この間に V_{AC} のACバアイスと V_{DC} のDCバイアスが重畳して印加される。 V_{DC} と V_{H} 、トナーの帯電は同極性であるため、 V_{AC} によってキャリアから離脱するきっかけを与えられたトナーは V_{DC} より電位の高い V_{H} の部分には付着せず、 V_{DC} より電位の低い V_{L} 部分に付着し顕像化(反転現像)が行われる。

[0026]

1色目の顕像化が終った後2色目の画像形成工程にはいり、再びスコロトロン 帯電器12による一様帯電が行われ、2色目の画像データによる潜像が像露光手 段13によって形成される。このとき1色目の画像形成工程で行われたPCL1 1による除電は、1色目の画像部に付着したトナーがまわりの電位の急激な低下 により飛び散るため行わない。

[0027]

再び電子写真感光体10周面の全面に亘って V_H の電位となった感光体のうち、1色目の画像のない部分に対しては1色目と同様の潜像がつくられ現像が行われるが、1色目の画像がある部分に対し再び現像を行う部分では、1色目の付着したトナーにより遮光とトナー自身のもつ電荷によって V_{M} の潜像が形成され、 V_{DC} と V_{M} の電位差に応じた現像が行われる。この1色目と2色目の画像の重なりの部分では1色目の現像を V_L の潜像をつくって行うと、1色目と2色目とのバランスが崩れるため、1色目の露光量を減らして V_H > V_M > V_L となる中間電位とすることもある。

[0028]

3色目、4色目についても2色目と同様の画像形成工程が行われ、電子写真感

光体10周面上には4色の顕像が形成される。

(給紙)

一方、給紙カセット21より給紙され給紙ローラ221,222によって給送された記録紙Pは、転写ベルト31を張架したベルト転写装置(転写手段)30によって転写域へと給送され、電子写真感光体10周面上の多色像が一括して記録紙P上に移される。223はレジストシャッタ、224は記録紙先端通過検知センサである。

(転写)

[0029]

前記の転写前ローラ32と駆動ローラ33ならびにテンションローラ35は、ベルト転写装置30の外枠30aに収容された内枠30bに支持されていて、圧縮バネ30cにより駆動ローラ33の軸33aを支点として反時計方向に付勢されている。

[0030]

前記転写前ローラ32は、両端の軸に備えられた突当コロ(図示せず)を電子写真感光体10側縁部の非画像領域に当接することによって巻回する転写前ローラ32と電子写真感光体10の周面との距離が所定の値に規制されるように支持され、転写ベルト31の搬送に従動して回転される。該転写前ローラ32にはバイアス電圧印加が可能になっている。

[0031]

一方、前記の駆動ローラ33は、装置本体の動力系に接続して反時計方向へと 駆動回転される外径15.3mmのローラであって、Rmax.55~85 μm の表面粗度を備えることによって転写ベルト31とスリップすることなく確実に 反時計方向へと循環し、電子写真感光体10の周速に同期して搬送する。

[0032]

前記の転写ベルト31は、第1の電極に該当する転写前ローラ32と駆動ローラ33の間のベルト面を電子写真感光体10の周面に圧接してニップ部Nを形成し、それに対向する転写ベルト31の内側に第2の電極に該当するコロナ放電器34を配置してトナー像の転写域を構成している。

[0033]

前記コロナ放電器34は、WO3を材料とする線径0.08mmの転写ワイヤ34aと、該転写ワイヤ34aに対するサイドプレートの間隔を7.5mmに設定したステンレス鋼板SUS304を材料とする電極プレート34bとから構成されていて、電子写真感光体10面に対し前記の転写ワイヤ34aを7mm隔てて対向配置されている。

[0034]

前記コロナ放電器34と転写前ローラ32との間は、絶縁性部材37に仕切られていて、コロナ放電器34による放電電荷が直接転写前ローラ32に直接流れ込むのを防止している。該絶縁性部材37はポリエチレンテレフタレート(PET)の薄板で作られ、前記電極プレート34bに固定されている。

[0035]

また前記転写前ローラ32は、前述した突当コロの外径寸法の設定によって、 巻回する転写ベルト31の外周がその下流側にわたってドラム面に間隙から過剰 な圧力を生じないような接触状態となるように、テップ部で転写ベルト31を適 度に挟圧している。

[0036]

前記コロナ放電器 34の転写ワイヤ 34 a には転写電極電源 HV1 により +3 . $5\sim+7$. 5k V の範囲で可変の電圧が印加され、前記の転写前ローラ 32 の軸 32 a にはバイアス電源 HV2 により $-1000\sim-2500$ V の範囲で可変の電圧 VPR が印加されるようになっている。

[0037]

トナー画像の転写に際しては、転写電極電源HV1と、バイアス電源HV2を作動にするが、転写コロナ放電器から転写ベルトに注入する電荷(+)を転写前ローラ32から転写ベルトに注入する電荷(-)より大きくすることにより、転写ベルト31に総和として+電荷を注入させ、記録紙Pにトナーを転写している。転写電極電源HV1からの出力電圧は記録紙Pの厚みや材質或いは環境条件により適宜調整可能になっている。非通紙時には、転写電極電源HV1を不作動にし、バイアス電源HV2を作動にすることにより、転写ベルト31に総和としてマイナス電荷を注入させ、像担持体10上の不要トナーが転写ベルト31に付着するのを防止したり、或いは転写ベルト31に付着している残余トナーを電子写真感光体10に逆転移させ、転写ベルトを常時クリーニングしている。

(分離・定着・クリーニング)

トナー画像が転写した記録紙Pは、転写ベルト31を張架する下流側の駆動ローラ33の軸33aを対向電極としてACコロナ放電による除電を受けたのち、あるいはACコロナ放電を受けながら転写ベルト31から分離する。このベルト転写装置30の転写ベルト31は多色像形成中は下流側の駆動ローラ33の軸33aを回動中心として電子写真感光体10より離間されている。

[0038]

ベルト転写装置30から分離した多色像を保持した記録紙Pは、少くとも一方のローラ内部にヒータを有する2本の圧着ローラからなる定着装置23へと搬送され、圧着ローラ間で熱と圧力を加えられることにより付着トナーは溶融し、記録紙P上に固定されたのち、装置外へ排出される。

[0039]

転写後の電子写真感光体10周面上に残った残留トナーはACコロナ放電器を 用いた除電器15により除電を受けたのち、クリーニング装置16にいたり感光 体に当接したゴム材から成るクリーニングブレード16Aによってクリーニング 装置16内に掻き落とされ、スクリュー等により排出後、回収ボックスへ貯留さ れる。なお上記の除電器15はその配置によっては、転写ベルト上の密着した記 録紙を分離するための記録紙の除電を兼ねることが可能である。

[0040]

クリーニング装置16によって残留トナーを除去された電子写真感光体10は PCL11による露光を受けたのちスコロトロン帯電器12によって一様帯電を 受け、次の画像形成サイクルにはいる。電子写真感光体上に多色像形成中はクリ ーニングブレード16A及び転写ベルト31は感光体表面から離間され、除電器 15によるAC除電はOFF状態に保たれる。

[0041]

次に、本発明のトナーについて説明する。

本発明においてトナーの濁度は以下のように定義され、測定することが出来る

[0042]

濁度; HAZE値=拡散成分/全透過成分と定義される。

トナーの濁度測定方法;トナー5.0gを界面活性剤(洗浄力ファミリー;花王(株)製)1mlの入った水溶液50mlに分散させ、遠心分離器(2000 rpm:10分間)を用いて分離する。トナー成分は沈殿するため、遊離成分である上澄み液を採取する。これを日本電色(株)製COH-300Aを用いて、入射光に対する全透過成分の内の拡散成分の割合を算出しHAZE値をトナーの濁度とする。

[0043]

トナーの濁度の値が大きい場合は、外添剤等の微粒子の遊離成分が多いことを 意味する。

[0044]

本発明では、複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であるトナー群を用いることにより、感光体上に重ね合わされたカラートナー像の記録紙への転写性が顕著に改善され、文字チリ、転写抜け、ブラックスポット等の画像欠陥を著しく改善でき、鮮鋭性が良好で、鮮やかなカラー画像を形成することができる。

[0045]

即ち、各色トナーの濁度が60以上だと、微粒子の遊離成分が多いために、感 光体上で遊離成分が飛散し、文字チリや鮮鋭性の低下を発生させやすい。また、 遊離した成分が感光体表面に多く付着し、ブラックスポット(苺状の斑点画像)等の画像欠陥が発生しやすい。又、各色トナーの濁度が60未満でも、各色トナー間の濁度の差が最大5未満では、感光体から記録紙への転写性の低下が起こりやすく、その結果、感光体上にトナーフィルミング等が発生し、転写抜け、カラー画像の画像濃度の低下、鮮鋭性の低下等を発生しやすい。一方、各色トナー間の濁度の差が最大45より大きいと各トナー間の帯電量のバランス制御が難しく成りやすく、文字チリが発生しやすく、鮮鋭性の劣化を生じやすい。

[0046]

各色トナーの濁度は60未満だが、好ましくは50未満、最も好ましくは40未満である。一方、各色トナー間の濁度の差は最大 $5\sim45$ であるが、より好ましくは $10\sim35$ である。

[0047]

本発明の各色トナーとしては、黒色系トナー、黄色系トナー、マゼンタ色系トナー、シアン色系トナーの4色のトナー群を用いることが好ましい。4色のトナーを用いることにより、文字画像及びカラー画像の両方の画像を鮮明に且つ色鮮やかに作製することができる。

[0048]

又、各色トナーの内、黒トナーの濁度は20未満が好ましい。黒トナーの濁度 が20未満であることにより、文字を主体とした画像の鮮鋭性が良好に形成され やすい。

[0049]

又、カラー画像の内、最大濁度のトナーは黄色系のトナーであるのが好ましい 。黄色系のトナーは濁度が大きくなっても、比較的鮮鋭性の低下、色相の低下を 起こしにくい。

[0050]

トナーの濁度を前記定義と測定方法に従って60未満の範囲に制御し、且つ各トナー間の濁度の差を最大5~45にする為には、トナーの表面に付着する外添剤粒子の種類の選択と該外添剤粒子(以下単に外添剤とも云う)のトナー表面への固着度合いを制御する事が重要である。

[0051]

本発明に好ましく用いられる外添剤の数平均粒子径は、 $0.05\sim0.5\,\mu$ m である。

[0052]

外添剤の粒径が 0.05 μ mより小さい場合は、トナー感光体間の物理的付着力が軽減されない為に転写性が落ち、結果的に画像濃度の低下を招く。

[0053]

粒径が 0.5μ mより大きい場合は、一旦付着した外添剤が現像器内の撹拌等のストレスにより容易に離脱し遊離するため、遊離量が現像器内で蓄積されるため、現像器内で再凝集し、転写時に核となり、転写抜けを生じる。また、遊離した成分が感光体表面に多く付着するため、感光体表面へのフィルミングが発生しやすくなる。

[0054]

外添剤のトナーへの添加量は、着色粒子(外添剤添加前のトナー) 100 質量 部に対し、 $0.05\sim5.0$ 質量部(以後、特に断らない限り「部」とは、「質量部」を示す)が好ましく、特には $1.0\sim4.0$ 部が好ましい。

[0055]

0.05部より少ないと物理的付着力の低減効果が得られないために転写性の低下を招きやすい。5.0部より多いとトナー表面に過剰の外添剤が存在するために、現像器内の撹拌等のストレスにより容易に離脱し遊離傾向がある。そのため、遊離したものが現像器内で蓄積され、現像器内で再凝集し核となり、これが現像されたトナー像に混入すると転写時に転写抜けを生じやすい。また、遊離した成分が感光体表面に多く付着するため、感光体表面へのトナーフィルミングが発生しやすくなる。

[0056]

外添剤の着色粒子への付着状態を制御する方法としては限定されず、一般的に 用いられている微粒子の外添装置、トナー表面に固定又は固着する装置のすべて を用いることが出来る。

[0057]

固定化の具体的な装置としてはヘンシェルミキサー、レーディゲミキサー、TURBO SPHEREミキサー等を使用することができる。中でもヘンシェルミキサーは、外添剤の混合処理と固定処理を同一の装置で行えること、また撹拌混合の容易性や外部からの加熱の容易性などの観点で好適に使用することができる。

[0058]

上記固定処理時の混合方法としては、撹拌羽根の先端の周速が5~50m/sで処理されることが望ましい。好ましくは10~40m/sで処理されることが望ましい。また、予備混合を行い樹脂粒子表面に外添剤を均一に付着させることが好ましく、温度の制御方法としては、外部より温水等を用いて必要な温度に調整することが好ましい。

[0059]

温度の測定方法は、トナーが撹拌混合されている状態でトナーが流動している 部位の温度を測定するものである。また、固定処理後に冷水を流通させ、冷却、 解砕工程を行うことが好ましい。

[0060]

外添剤の着色粒子表面への固定化の度合いを制御する方法としては、Tg-2 $0 \le (撹拌混合温度) \le Tg+20$ の温度条件で着色粒子と外添剤を撹拌混合し、機械的衝撃力を付与しながら、任意の時間の調整によって、着色粒子表面に外添剤粒子を均一に付着させることができる。

[0061]

ここで言うTgとはトナー又は該トナーを構成する結着樹脂のガラス転移温度を指す。ガラス転移温度は、DSC7示差走査カロリーメーター(パーキンエルマー社製)を用いて測定した。測定方法は、 $10 \, \mathbb{C} / \mathrm{min} \, \mathrm{n} \, \mathrm{ro} \, 0 \, \mathbb{C} \, \mathrm{n}$ ら $200 \, \mathbb{C} \, \mathrm{n}$ ら $200 \, \mathbb{C} \, \mathrm{n}$ ら $10 \, \mathbb{C} / \mathrm{min} \, \mathrm{n} \, \mathrm{ro} \, 200 \, \mathbb{C} \, \mathrm{n}$ ら $0 \, \mathbb{C} \, \mathrm{n} \, \mathrm{n} \, \mathrm{ro} \, 0 \, \mathbb{C} \, \mathrm{n} \,$

[0062]

トナー又は該トナーを構成する結着樹脂のTgとしては40~70℃が好ましく使用される。40℃より小さいとトナーの保存性が悪く、凝集してしまう。70℃より大きいと定着性、生産性の観点から好ましくない。

[0063]

流動性付与の観点から、外添剤の付着制御後に更に外添剤を外添してもよいが 、前記トナーとしての濁度が本発明の範囲内に入ることが必要である。

[0064]

前記外添剤の数平均粒子径の測定方法については、透過型電子顕微鏡観察によって観察し、画像解析によって測定されたものを用いて表示した。

[0065]

前記外添剤の組成としては特に限定されず、任意の外添剤を用いることが出来る。

[0066]

例えば、無機の外添剤としては各種無機酸化物、窒化物、ホウ化物等が好適に使用される。例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等が挙げられる。

[0067]

更に、上記無機外添剤に疎水化処理をおこなったものでもよい。疎水化処理を行う場合には、各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤によって疎水化処理することが好ましく、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩によって疎水化処理したものも好ましく使用される。

[0068]

また、樹脂外添剤を用いる場合も、特にその組成が限定されるものでは無い。 一般的にはビニル系の有機外添剤粒子やメラミン・ホルムアルデヒド縮合物、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン等の外添剤粒子が好 ましい。この理由としては乳化重合法や懸濁重合法等の製造方法によって容易に 製造することが可能であるからである。

[0069]

次に本発明に好ましく用いられるトナーについて記載する。

本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で3~8 μ mのものが好ましい。この 粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、後に詳述するトナーの 製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらに は重合体自体の組成によって制御することができる。

[0070]

個数平均粒径が $3\sim 8~\mu$ mであることにより、感光体に付着してフィルミングを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

[0071]

本発明に用いられるトナーの粒度分布は、トナー粒子の粒径を $D(\mu m)$ とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であるトナーであることが好ましい。

[0072]

相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が 70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより、前記トナー画像の一次転写性及び二次転写性を良好にし、選択現像の発生を確実に抑制することができる。

[0073]

本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 l n D (D:個々のトナー粒子の粒径)を0.23間隔で複数の階級(0~0. 23:0.23~0.46:0.46~0.69:0.69~0.92:0.9 2~1.15:1.15~1.38:1.38~1.61:1.61~1.84 :1.84~2.07:2.07~2.30:2.30~2.53:2.53~2.76···) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作製されたものである。

[0074]

[測定条件]

- (1) $r^{n-4} + r 100 \mu m$
- (2) サンプル調製法:電解液 $\begin{bmatrix} ISOTON & R-11 \\ (コールターサイエンティフィックジャパン社製) \end{bmatrix} 50~100 m l に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料<math>10~20 m$ gを加える。この系を超音波分散機に1分間分散処理することにより調製する。

[0075]

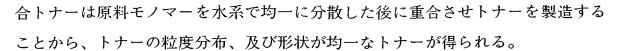
本発明に用いられるトナーの粒径は、体積平均粒径で $3 \sim 8 \, \mu \, \text{m}$ が好ましい。トナーの体積平均粒径および粒度分布は、コールターカウンター TA-II、コールターマルチサイザー、SLAD1100 (島津製作所社製レーザ回折式粒径測定装置)等を用いて測定することができる。コールターカウンター TA-II及びコールターマルチサイザーではアパーチャー径 $=100 \, \mu \, \text{m}$ のアパーチャーを用いて $2.0 \sim 40 \, \mu \, \text{m}$ の範囲における粒径分布を測定し求めたものである。

[0076]

このトナーを製造する方法としては特に限定されるものでは無い。しかしなが ら、重合法トナー(重合トナーとも云う)が製造方法として簡便である点と、粉 砕トナーに比較して均一性に優れる点等で好ましい。

[0077]

重合トナーとはトナー用バインダーの樹脂の生成とトナー形状がバインダー樹脂の原料モノマーの重合、及びその後の化学的処理により形成されるて得られるトナーを意味する。より具体的には懸濁重合、乳化重合等の重合反応と必要により、その後に行われる粒子同士の融着工程を経て得られるトナーを意味する。重



[0078]

いずれにしろ、粉砕法トナーであれ重合法トナーであれ上記本発明の要件を満 たすものであれば、本発明の目的を達成できる。

《本発明に使用されるトナーの構成、及び製造方法》

本発明に使用されるトナーの製造方法は、最も一般的に用いられている粉砕法 、即ちバインダー樹脂と着色剤、その他必要により添加される種種の添加剤を混 練粉砕後分級して作製しても良いし、離型剤、着色剤を含有した樹脂粒子を媒体 中で合成作製して製造してもよい。

[0079]

水系媒体中で融着させる方法として、例えば特開昭63-186253号公報、同63-282749号公報、特開平7-146583号公報等に記載されている方法や、樹脂粒子を塩析/融着させて形成する方法等をあげることができる

[0080]

ここで用いられる樹脂粒子は重量平均粒径50~2000nmが好ましく、これらの樹脂粒子は乳化重合、懸濁重合、シード重合等のいずれの造粒重合法によっても良いが、好ましく用いられるのは乳化重合法である。

[0081]

以下、樹脂の製造に用いられる単量体は、いずれの製造方法においても、従来 公知の重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすよう に、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

[0082]

バインダー樹脂としては特に限定されるものではなく、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンーアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、エポキシ樹脂等、一般的に知られているバインダー樹脂を使用することができる。

[0083]

スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル樹脂を構成する樹脂と しては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチ レン、 α -メチルスチレン、p -クロロスチレン、3, 4 - ジクロロスチレン、 p-7 = 1t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、 p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン の様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エ チル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソ ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2 ーエチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリ ル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミ ノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ ル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、 アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシ ル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、アクリ ル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エ ステル誘導体等が具体的に樹脂を構成する単量体として挙げられ、これらは単独 あるいは組み合わせて使用することができる。

[0084]

その他のビニル系重合体の具体的例示化合物としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルケトン類、Nービニルカルバゾール、Nービニルインドール、Nービニルピロリドン等のNービニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、Nーブチルアクリルアミド、Nーブチルアクリルアミド、Nーブチルアクリルアミド、Nーオクタデシ



ルアクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビ ニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

[0085]

さらに、スチレンーアクリル系樹脂(ビニル系樹脂)で含カルボン酸重合体を得るための単量体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、αーエチルアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、ケイ皮酸無水物、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル等が挙げられる。

[0086]

さらに、ジビニルベンゼン、エチレングルコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ドリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等の架橋剤を添加してもよい。

[0087]

また、ポリエステル樹脂としては、2価以上のカルボン酸と2価以上のアルコール成分を縮合重合させて得られる樹脂である。2価のカルボン酸の例としてはマレイン酸、フマール酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、nードデシルコハク酸、nードデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、インドデセニルコハク酸、nーオクテニルコハク酸、インドデセニルコハク酸、nーオクチルコハク酸、nーオクテニルコハク酸等が挙げられ、これらの酸無水物も使用することができる。

[0088]

また、ポリエステル樹脂を構成する 2 価のアルコール成分の例としては、ポリオキシプロピレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ビドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン (3.3)-2, 2-ビス (4-ビドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン (2.0)-2, 2-ビス (4-ビドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン (2.0)-ポリオキシエチレン (2.0)-ポリオキシエチレン (2.0)-ポリオキシエチレン (2.0)-2, 2-ビス (4-ビドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン (6)-2, 2-ビス (4-ビドロキシフェニル)プロパン等のエーテル化



ビスフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ボリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノール 2、水素添加ビスフェノールA等をあげることができる。

[0089]

また、ポリエステル樹脂として架橋構造を有するものとしては、下記3価のカルボン酸、例えば1,2,4ーベンゼントリカルボン酸、2,5,7ーナフタレントリカルボン酸、1,2,4ーブタントリカルボン酸、1,2,4ーブタントリカルボン酸、1,2,5ーヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシルー2-メチルー2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸等があげられ、これらの酸無水物、あるいは多価アルコール成分、具体的にはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4ーソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4ーブタントリオール、1,2,5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチルー1,2,4ーブタントリオール、カリメチロールプロパン、1,3,5ートリヒドロキシメチルベンゼン等を添加することで架橋ポリエステル樹脂とすることもできる。

[0090]

本発明において、黒色系トナー(以下、トナーBkとも称する)、黄色系トナー(以下、トナーYとも称する)、マゼンタ色系トナー(以下、トナーMとも称する)、シアン色系トナー(以下、トナーCとも称する)中に用いられる着色剤としては無機顔料、有機顔料を挙げることができる。

[0091]

無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料



を以下に例示する。

[0092]

黒色系の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、 アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック 、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

[0093]

これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

[0094]

・磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60質量%添加することが好ましい。

[0095]

有機顔料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料を 以下に例示する。

[0096]

マゼンタまたはレッド用の顔料(マゼンタ色系)としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

[0097]

オレンジまたはイエロー用の顔料(黄色系)としては、C. I. ピグメントオ

レンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

[0098]

グリーンまたはシアン用の顔料(シアン色系)としては、C. I. ピグメント ブルー15、C. I. ピグメントブルー<math>15:2、C. I. ピグメントブルー<math>15:3、C. I. ピグメントブルー<math>16、C. I. ピグメントブルー<math>60、C. I. ピグメントグリーン<math>7等が挙げられる。

[0099]

これらの有機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して $2\sim20$ 質量%であり、好ましくは $3\sim15$ 質量%が選択される。

[0100]

着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来 公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカ ップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

$[0\ 1\ 0\ 1]$

本発明で得られたトナーには、流動性の改良やクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては前記に記したように、特に限定されるものでは無く、種々の無機粒子、有機粒子及び滑剤を使用することができる。

[0102]

又、前記外添剤粒子とは別に、滑剤を外添剤としてトナーに添加してもよい。 滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の 金属塩が挙げられる。

[0103]

これら滑剤の添加量は、トナーに対して0.1~5質量%程度が好ましい。

トナー化工程は上記で得られたトナー粒子を、例えば流動性、帯電性、クリーニング性の改良を行うことを目的として、前述の外添剤を添加してもよい。外添剤の添加方法としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を使用することができる。

[0104]

トナーは、バインダー樹脂、着色剤以外にトナー用添加剤として種々の機能を 付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には離型剤、荷電制御剤等が 挙げられる。

[0105]

尚、離型剤としては、種々の公知のもので、具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックスや、これらの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどをあげることができる。これらは離型剤粒子として加えられ、樹脂や着色剤と共に塩析/融着させることが好ましいことはすでに述べた。

[0106]

荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

$[0\ 1\ 0\ 7\]$

《現像剤》

本発明に用いられるトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよいが、好ましくは二成分現像剤としてである。

[0108]

一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤として前記トナーをそのまま用いる方法もあるが、通常はトナー粒子中に 0. 1~5 μ m程度の磁性粒



子を含有させ磁性一成分現像剤として用いる。その含有方法としては、着色剤と 同様にして非球形粒子中に含有させるのが普通である。

[0109]

又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15~100μm、より好ましくは25~60μmのものがよい。

[0110]

キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折 式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPAT EC)社製)により測定することができる。

[0111]

キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

$[0\ 1\ 1\ 2]$

次に、本発明に用いられる感光体について詳細に説明する。

本発明の画像形成装置に用いられる電子写真感光体は無機感光体、有機感光体 のいずれを用いてもよいが、潜像形成の際に、像露光に用いられるレーザ光への 感色性、生産性の良好さ等から有機感光体が好ましい。

$[0\ 1\ 1\ 3\]$

ここで、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要不可欠な電荷発生機能及 び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子 写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

[0114]

本発明の画像形成装置に用いられる電子写真感光体は感光体表面を低表面エネルギーの物性にし、感光体から記録紙へのトナーの転写性を向上させることが好ましい。このための方策として、1つは、本発明では感光体の表面層をフッ素系樹脂粒子を含有させた表面層にすること、他の1つは感光体の表面に表面エンルギー低下剤を供給することにより、感光体の表面エネルギーを小さくし、感光体から記録紙へのトナーの転写性を良好にすることができる。この感光体の表面エネルギーを低下させることと、前記したトナー濁度を調製したトナー群を用いることを併用することにより、感光体から記録紙へのトナーの転写効率を挙げ、その結果、文字画像、カラー画像とも鮮鋭性が良好で、且つ色相再現が良好なカラーの電子写真画像を提供することができる。

[0115]

又、本発明の電子写真感光体は表面エネルギーを低下させることにより、表面層は水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。水に対する接触角が90°以上にすることによりトナー等のクリーニング性を改善すると共に、感光体から記録紙へのトナーの転写性を良好にすることができる。

[0116]

上記フッ素系樹脂粒子としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニル、ポリ四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリ四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体、ポリエチレンー三フッ化エチレン共重合体、ポリ四フッ化エチレン共重合体、ポリ四フッ化エチレンー六フッ化プロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等の樹脂粒子を挙げることができ、体積平均粒径で $0.05\sim10\mu$ mが好ましく、より好ましくは $0.1\sim5\mu$ mである。又、本発明の感光体に含有するフッ素系樹脂粒子の量は、感光体の表面層のバインダー樹脂に対して、好ましくは $0.1\sim90$ 質量%、より好ましくは $1\sim50$ 質量%であり、0.0

1%未満の場合は感光層に十分な耐刷性や潤滑性を付与することができず、前記トナーの一次転写性の改善が小さく、画像濃度の低下、転写抜け、鮮鋭性の劣化等が発生しやすい。90質量%を超えると表面層の形成が困難に成りやすい。

[0117]

なお、上記フッ素系樹脂粒子の体積平均粒径はレーザ回折/散乱式粒度分布測 定装置「LA-700」(堀場製作所(株)社製)により測定される。

[0118]

又、感光体の表面接触角は、純水に対する接触角を接触角計(CA-DT・A型:協和界面科学社製)を用いて20℃50%RHの環境下で測定する。

[0119]

測定装置「LA-700」(堀場製作所(株)社製)により測定される。

次に、表面エネルギー低下剤について、記載する。ここで表面エネルギー低下剤とは電子写真感光体の表面に付着し、電子写真感光体の表面エネルギーを低下させる物質を云い、具体的には表面に付着することにより、電子写真感光体の表面の接触角(純水に対する接触角)を1°以上増加させる材料を云う。

$[0 \ 1 \ 2 \ 0]$

ところで、表面エネルギー低下剤としては脂肪酸金属塩が挙げられる。

又、表面エネルギー低下剤としては、電子写真感光体の表面の接触角(純水に対する接触角)を1°以上増加させる材料であれば、脂肪酸金属塩等の材料に限定されない。

[0121]

本発明に用いられる表面エネルギー低下剤としては、感光体表面への延展性及び均一な膜形成性能を有する材料として脂肪酸金属塩が最も好ましい。該脂肪酸金属塩は、炭素数10以上の飽和又は不飽和脂肪酸の金属塩が好ましい。たとえばステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸インジウム、ステアリン酸ガリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、パルチミン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム等が挙げられ、より好ましくはステアリン酸金属塩である。

[0122]

上記脂肪酸金属塩の中でも特にフローテスターの流出速度が高い脂肪酸金属塩は劈開性が高く、本発明の前記感光体表面でより効果的に脂肪酸金属塩の層を形成することができる。流出速度の範囲としては 1×10^{-7} 以上 1×10^{-1} 以下が好ましく、 5×10^{-4} 以上 1×10^{-2} 以下であると最も好ましい。フローテスターの流出速度の測定は島津フローテスター「CFT-500」(島津製作所(株)製)を用いて測定した。

[0123]

本発明は電子写真感光体の表面に表面エネルギー低下剤を付与しながら、電子写真感光体上の潜像を現像し、トナー像として顕像化することを特徴とするが、表面エネルギー低下剤を感光体に付与する方法は、現像剤に表面エネルギー低下剤を混合して、現像剤から感光体に付与する方法もあるが、本発明ではこのような方法とは異なる方法を用いることが好ましい。即ち、表面エネルギー低下剤を現像剤に混合する場合は、該混合により、トナーの帯電特性、流動性等の現像特性に影響を与え、十分な混合量を達成することが困難であり、又、本発明のトナーとの関係でいえば、現像剤に表面エネルギー低下剤を混合することにより、転写抜けや、文字チリの発生防止効果が著しく低下しやすく、以下に記すような現像剤混合とは異なる手段、方法を用いることが好ましい。

[0.124]

即ち、本発明は電子写真感光体の表面に表面エネルギー低下剤を供給する剤付与手段を有することが好ましい。剤付与手段は電子写真感光体周辺の適当な位置に設置することができるが、設置空間を有効利用するには、図1記載の帯電手段、現像手段、クリーニング手段の一部を利用して、設置しても良い。以下、クリーニング手段に剤付与手段を併用した例を挙げる。

[0125]

図3は本発明の画像形成装置に設置されるクリーニング手段の他の構成図である。

[0126]

該クリーニング手段は図1のクリーニング手段16として用いられる。図3の クリーニングブレード16Aが支持部材16Bに取り付けられている。該クリー ニングブレードの材質としてはゴム弾性体が用いられ、その材料としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、クロロピレンゴム、ブタジエンゴム等が知られているが、これらの内、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩耗特性が優れている点で特に好ましい。

[0127]

一方、支持部材16Bは板状の金属部材やプラスチック部材で構成される。金 属部材としてはステンレス鋼板、アルミ板、或いは制震鋼板等が好ましい。

[0128]

本発明において、感光体表面に圧接するクリーニングブレードの先端部は、感 光体の回転方向と反対方向(カウンター方向)に向けて負荷をかけた状態で圧接 することが好ましい。図3に示すようにクリーニングブレードの先端部は感光体 と圧接するときに、圧接面を形成することが好ましい。

[0129]

クリーニングブレードの感光体への当接荷重 P、当接角 θ の好ましい値としては、 $P=5\sim40$ N/m、 $\theta=5\sim35$ ° である。

[0130]

当接荷重Pはクリーニングブレード16Aを感光体ドラム1に当接させたときの圧接力P'の法線方向ベクトル値である。

[0131]

又当接角 θ は感光体の当接点Aにおける接線Xと変形前のブレード(図面では点線で示した)とのなす角を表す。1 6 E は支持部材を回転可能にする回転軸であり、1 6 G は荷重バネを示す。

[0132]

又、前記クリーニングブレードの自由長Lは図3に示すように支持部材16Bの端部Bの位置から変形前のブレードの先端点の長さを表す。該自由長の好ましい値としては $L=6\sim15\,\mathrm{mm}$ 、である。クリーニングブレードの厚さ t は0. $5\sim10\,\mathrm{mm}$ が好ましい。ここで、本発明のクリーニングブレードの厚さとは図3に示すように支持部材16Bの接着面に対して垂直な方向を示す。

[0133]

図3のクリーニング手段には剤付与手段を兼ねたブラシロール16Cが用いら れている。該ブラシロールは感光体1に付着したトナーの除去、クリーニングブ レード16Aで除去されたトナーの回収機能と共に、表面エネルギー低下剤を感 光体に供給する剤付与手段としての機能を有する。即ち該ブラシロールは感光体 1と接触し、その接触部においては感光体と進行方向が同方向に回転し、感光体 上のトナーや紙粉を除去すると共に、クリーニングブレード16Aで除去された トナーを搬送し、搬送スクリュー16Jに回収する。この間の経路はブラシロー ル16 Cに除去手段としてのフリッカ16 Iを当接させることにより、感光体1 からブラシロール16Cに転移したトナー等の除去物を除去することが好ましい 。更にこのフリッカに付着したトナーをスクレーパ16Dで除去し、トナーを搬 送スクリュー161に回収する。回収されたトナーは廃棄物として外部に取り出 されるか、或いはトナーリサイクル用のリサイクルパイプ(図示せず)を経由し て現像器に搬送され再利用される。フリッカ16Ⅰの材料としてはステンレス、 アルミニウム等の金属管が好ましく用いられる。一方、スクレーパ16Dとして は、リン青銅板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリカーボネート板等の弾性 板が用いられ、先端がフリッカの回転方向に対し鋭角を形成するカウンター方式 で当接させるのが好ましい。

[0134]

又、表面エネルギー低下剤(ステアリン酸亜鉛等の固形素材) 1 6 K はブラシロールにバネ荷重 1 6 Sで押圧されて取り付けられており、ブラシは回転しながら、該表面エネルギー低下剤を擦過して、感光体の表面に表面エネルギー低下剤を供給する。

[0135]

ブラシロール16Cとしては導電性又は半導電性体のブラシロールが用いられる。

[0136]

本発明で用いられるブラシロールのブラシ構成素材は、任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高い繊維形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えばレーヨン、ナイロン、ポ

リカーボネート、ポリエステル、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンーアルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリビニルアセタール(例えばポリビニルブチラール)等が挙げられる。これらのバインダ樹脂は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に、好ましくはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリプロピレンである。

[0137]

また、前記ブラシは、導電性又は反導電性のものが用いられ、構成素材にカーボン等の低抵抗物質を含有させ、任意の比抵抗に調整したものが使用できる。

[0138]

ブラシロールのブラシ毛の比抵抗は、常温常湿(温度 2.6 \mathbb{C} 、相対湿度 5.0 %) で、長さ 1.0 c m 0.1 本のブラシ毛の両端に 5.0 0 V の電圧を印加した状態で測定して、1.0 1.0 c m \sim 1.0 6 0 c m 0 範囲内のものが好ましい。

[0139]

即ち、ブラシロールはステンレス等の芯材に $10^1\Omega$ c m $\sim 10^6\Omega$ c mの比抵抗を持つ導電性又は半導電性のブラシ毛を用いることが好ましい。 $10^1\Omega$ c m よりも比抵抗が低いと、放電によるバンディング等が発生しやすくなる。また、 $10^6\Omega$ c mよりも高いと、感光体との電位差が低くなって、クリーニング不良が発生しやすくなる。

[0140]

ブラシロールに用いるブラシ毛1本の太さは、5~20デニールが好ましい。 5 デニールに満たないと、十分な擦過力が無いため表面付着物を除去できない。 また、20 デニールより大きいと、ブラシが剛直になるため感光体の表面を傷つ ける上に摩耗を進行させ、感光体の寿命を低下させる。

[0141]

ここでいう「デニール」とは、前記ブラシを構成するブラシ毛(繊維)の長さ

9000mの質量をg(グラム)単位で測定した数値である。

[0142]

前記ブラシのブラシ毛密度は、 $4.5 \times 10^2/c \, m^2 \sim 2.0 \times 10^4/c \, m^2$ (1平方センチあたりのブラシ毛数)である。 $4.5 \times 10^2/c \, m^2$ に満たないと、剛直度が低く擦過力が弱い上に、擦過にムラができ、付着物を均一に除去することができない。 $2.0 \times 10^4/c \, m^2$ より大きいと、剛直になって擦過力が強くなるために感光体を摩耗させ、感度低下によるカブリや傷による黒スジ等の不良画像が発生する。

[0143]

本発明で用いられるブラシロールの感光体に対する食い込み量は0.4~1.5 mmに設定されるのが好ましく、0.5~1.2 mmがより好ましい。この食い込み量は、感光体ドラムとブラシロールの相対運動によって発生するブラシにかかる負荷を意味する。この負荷は、感光体ドラムから見れば、ブラシから受ける擦過力に相当し、その範囲を規定することは、感光体が適度な力で擦過されることが必要であることを意味する。

[0144]

この食い込み量とはブラシを感光体に当接したとき、ブラシ毛が感光体表面で 曲がらずに、直線的に内部に進入したと仮定した時の内部への食い込み長さを云 う。

[0145]

表面エネルギー低下剤が供給された感光体ではブラシによる感光体表面の擦過力が小さいため、食い込み量が、0.4 mmより小さいと、トナーや紙粉などの感光体表面へのフィルミングを抑制することができず、画像上でムラなどの不良が発生する。一方、1.5 mmより大きいと、ブラシによる感光体表面の擦過力が大きすぎるために、感光体の摩耗量が大きくなり、感度低下によるカブリが発生したり、感光体表面に傷が発生し、画像上にスジ故障が発生したりして問題である。

[0146]

本発明のブラシロールに用いられるロール部の芯材としては、主としてステン

レス、アルミニウム等の金属、紙、プラスチック等が用いられるが、これらにより限定されるものではない。

[0147]

本発明で用いられるブラシロールは円柱状の芯材の表面に接着層を介してブラシを設置した構成であることが好ましい。

[0148]

ブラシロールは、その当接部分が感光体の表面と同方向に移動するように回転するのが好ましい。該当接部分が逆方向に移動すると、感光体の表面に過剰なトナーが存在した場合に、ブラシロールにより除去されたトナーがこぼれて記録紙 や装置を汚す場合がある。

[0149]

感光体とブラシロールとが前記のように、同方向に移動する場合に、両者の表面速度比は1対1.1~1対2の範囲内の値であることが好ましい。ブラシロールの回転速度が感光体よりも遅いとブラシロールのトナー除去能力が低下するためにクリーニング不良が発生しやすく、感光体よりも速いとトナー除去能力が過剰となってブレードバウンディングやめくれが発生しやすくなる。

[0150]

尚、図3のクリーニング装置を用いる場合も、電子写真感光体上に多色像形成中はクリーニングブレード16A、ブラシロール16C及び転写ベルト31は感光体表面から離間される。

[0151]

【実施例】

次に、本発明の態様を具体的に説明するが、本発明の構成はこれに限られるものではない。

[0152]

現像剤の作製

トナー及び現像剤の作製

(トナー1Bk、1Ya、1Yb、1M、1Cの作製)

n-ドデシル硫酸ナトリウム 0.90 kgと純水 10.0リットルを入れ攪拌

溶解した。この溶液に、リーガル330R(キャボット社製カーボンブラック) 1.20kgを徐々に加え、1時間よく攪拌した後に、サンドグラインダー(媒体型分散機)を用いて、20時間連続分散した。このものを「着色剤分散液1」とする。

[0153]

また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.055 kgとイオン交換水4.0リットルとからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液 A」とする。

[0154]

ノニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加物0.014kgとイオン交換水4.0リットルとからなる溶液を「ノニオン界面活性剤溶液B」とする。

[0155]

過硫酸カリウム223.8gをイオン交換水12.0リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液C」とする。

[0156]

温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた容積100リットルのGL(グラスライニング)反応釜に、WAXエマルジョン(数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン:数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度=29.9%)3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液A」全量と「ノニオン界面活性剤溶液B」全量とを入れ、攪拌を開始した。次いで、イオン交換水44.0リットルを加えた。

[0157]

加熱を開始し、液温度が75 \mathbb{C} になったところで、「開始剤溶液 \mathbb{C} 」全量を滴下して加えた。その後、液温度を75 \mathbb{C} ± 1 \mathbb{C} に制御しながら、スチレン12. 1 \mathbb{K} \mathbb{K}

[0158]

なお、ラテックス-A中の樹脂粒子のガラス転移温度は5.7 \mathbb{C} 、軟化点は1.2 1 \mathbb{C} 、分子量分布は、重量平均分子量=1.2.7万、重量平均粒径は1.2.0 1.00

[0159]

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.055 kgをイオン交換純水 4.0リットルに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液 D | とする。

[0160]

また、ノニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加物0.014kgをイオン交換水4.0リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液E」とする。

$[0 \ 1 \ 6 \ 1]$

過硫酸カリウム(関東化学社製)200.7gをイオン交換水12.0リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液F」とする。

[0162]

温度センサー、冷却管、窒素導入装置、櫛形バッフルを付けた100リットルのGL反応釜に、WAXエマルジョン(数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン:数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度 29.9%)3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液D」全量と「ノニオン界面活性剤溶液E」全量とを入れ、攪拌を開始した。

[0163]

次いで、イオン交換水44.0リットルを投入した。加熱を開始し、液温度が70 \mathbb{C} になったところで、「開始剤溶液F」を添加した。ついで、スチレン11 . 0 k g と \mathbb{C} $\mathbb{$

[0164]

なお、ラテックス - B 中の樹脂粒子のガラス転移温度は 5.8 \mathbb{C} 、軟化点は 1.3 2 \mathbb{C} 、分子量分布は、重量平均分子量 = 2.4. 5 万、重量平均粒径は 1.1.0 n m であった。

[0165]

塩析剤としての塩化ナトリウム 5.36 kgをイオン交換水 20.0 リットルに溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液 G」とする。

[0166]

フッ素系ノニオン界面活性剤1.00gをイオン交換水1.00リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液H」とする。

[0167]

温度センサー、冷却管、窒素導入装置、粒径および形状のモニタリング装置を付けた100リットルのSUS反応釜に、上記で作製したラテックス-A=20. 0kgとラテックス-B=5. 2kgと着色剤分散液1=0. 4kgとイオン交換水20. 0kgとを入れ攪拌した。ついで、40℃に加温し、塩化ナトリウム溶液 G、イソプロパノール(関東化学社製)6. 00kg、ノニオン界面活性剤溶液 Hをこの順に添加した。その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで60分で昇温し、 85 ± 2 ℃にて0. $5\sim3$ 時間加熱攪拌して塩析/融着させながら粒径成長させた(塩析/融着工程)。次に純水2. 1リットルを添加して粒径成長を停止させ、融着粒子分散液を作製した。

[0168]

温度センサー、冷却管、粒径および形状のモニタリング装置を付けた5リットルの反応容器に、上記で作製した融着粒子分散液5.0kgを入れ、液温度85 $\mathbb{C}\pm2\mathbb{C}$ にて、0.5~15時間加熱攪拌して形状制御した(形状制御工程)。その後、40 \mathbb{C} 以下に冷却し攪拌を停止した。次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、目開き45 μ mの篩いで濾過し、この濾液を会合液とする。ついで、ヌッチェを用いて、会合液よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。この非球形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60 \mathbb{C} にて乾燥させ、ついで流

動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、疎水性シリカ(疎水化度=75/数平均一次粒子径=12nm)を0.5質量部、及び0.05μmの酸化チタン0.25質量部添加し、ヘンシェルミキサーの周速を40m/s、52℃で10分間混合し「トナー1Bk」を得た。

[0169]

トナー1Bkの製造において、カーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントイエロー185を使用した以外同様にして「トナー1Ya」を得た。又、ヘンシェルミキサーの周速を少し遅くして、「トナー1Yb」を得た。

[0170]

トナー1Bkの製造において、カーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントレッド122を使用した以外同様にして「トナー1M」を得た。

[0171]

トナー1Bkの製造において、カーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントブルー15:3を使用した以外同様にして「トナー1C」を得た。トナー1Bk、1Ya、1M、1Cのトナーの個数平均粒径、M(m_1+m_2)の測定結果を表1Cに、トナー濁度の測定結果を表2Cに示す。D、トナー1D0の個数平均粒径、D0の個数平均粒径、D1、D2 はトナー1D3 とほとんど同じであった。

(トナー2Bk、2Ya~2Yf、2M、2Cの作製)

前記トナー1Bk、1Y、1M、1Cの作製において、疎水性シリカ(疎水化度=75/数平均一次粒子径=12nm)を疎水性シリカ(疎水化度=77/数平均一次粒子径=20nm)に変更し、ヘンシェルミキサーの周速、及び時間を変更した以外は、同様にしてトナー2Bk、2Ya~2Yf、2M、2Cを作製した。トナー2Bk、2Ya~2Yf、2M、2Cの濁度の測定結果を表2に示す。尚、これらのトナーのトナーの個数平均粒径、M(m_1+m_2)は基本的にトナー1Bk、1Ya、1M、1Cの各色に対応したそれら(トナーの個数平均粒径、M(m_1+m_2)の測定結果とほとんど同じであった。

(トナー3Bk、3Ya~3Yd、3M、3Cの作製)

前記トナー1 B k 、1 Y 、1 M、1 C の作製において、疎水性シリカ(疎水化度=75/数平均一次粒子径=12 n m)を0.5質量部から1.8質量部に変

更し、ヘンシェルミキサーの周速及び混合時間を変更した以外は、同様にしてトナー3 B k、3 Y a ~ 3 Y d、3 M、3 C を作製した。トナー3 B k、3 Y a ~ 3 Y d、3 M、3 C の濁度の測定結果を表 2 に示す。尚、これらのトナーの個数平均粒径、M (m_1+m_2) は基本的にトナー1 B k、1 Y a、1 M、1 C の各色に対応したそれらの測定結果とほとんど同じであった。

(トナー4Bk、4Ya~4Yc、4M、4Cの作製)

前記トナー1 B k、1 Y、1 M、1 Cの作製において、疎水性シリカ(疎水化度=75/数平均一次粒子径=12 n m)を0.5 質量部から疎水性シリカ(疎水化度=77/数平均一次粒子径=20 n m)を1.8 質量部に変更し、ヘンシェルミキサーの周速及び混合時間を変更した以外は、同様にしてトナー4 B k、4 Y a ~ 4 Y c、4 M、4 Cを作製した。トナー4 B k、4 Y a ~ 4 Y c、4 M、4 Cを作製した。トナー4 B k、4 Y a ~ 4 Y c、4 M、4 Cの濁度の測定結果を表 2 に示す。尚、これらのトナーの個数平均粒径、M(m1+m2)は基本的にトナー1 B k、1 Y a、1 M、1 Cの各色に対応したそれらの測定結果とほとんど同じであった。

(トナー5Bk、5Y、5Ma~5Mc、5Cの作製)

前記トナー1 B k、1 Y、1 M、1 Cの作製において、疎水性シリカ(疎水化度=75/数平均一次粒子径=12 n m)を0.5 質量部から疎水性シリカ(疎水化度=77/数平均一次粒子径=20 n m)を3.3 質量部に変更し、ヘンシェルミキサーの周速及び混合時間を変更した以外は、同様にしてトナー5 B k、5 Y、5 M a \sim 5 M c、5 Cを作製した。トナー5 B k、5 Y、5 M a \sim 5 M c、5 Cを作製した。トナー5 B k、5 Y、5 M a \sim 5 M c、5 Cの濁度の測定結果を表 2 に示す。尚、これらのトナーの個数平均粒径、M(m1+m2)は基本的にトナー1 B k、1 Y a、1 M、1 C の各色に対応したそれらの測定結果とほとんど同じであった。

(トナー 6 B k 、 6 Y 、 6 M 、 6 C a ~ 6 C c の作製)

前記トナー1 B k、1 Y、1 M、1 Cの作製において、ヘンシェルミキサーの 周速及び混合時間を変更した以外は、同様にしてトナー6 B k、6 Y、6 M、6 C a ~ 6 C c を作製した。トナー6 B k、6 Y、6 M、6 C a ~ 6 C c の濁度の 測定結果を表 2 に示す。尚、トナーの個数平均粒径、M(m_1+m_2)は基本的にトナー1 B k、1 Y a、1 M、1 C の各色に対応したそれらの測定結果とほとん

ど同じであった。

[0172]

【表1】

トナー No.	トナー粒子の 個数平均粒径 (μm)	M(m ₁ +m ₂) (%)
1Bk	5.6	80.7
1Ya	5.7	78.8
1 M	5.6	81.3
1 C	5.6	80.3

[0173]

【表2】

無		本発明外	本発明内	本発明内	本発明内	本発明内	本発明内	本発明内	本発明外	本発明内	本発明内	本発明内	本発明外	本発明内	本発明内	本発明外	本発明内	本発明内	本発明外	本発明内	本発明内	本発明外
選度差 第十二年(1)	⟨	4.1	5.2	7.0	10.8	24.0	34.7	43.8	47.0	14.9	27.5	38.3	44.8	11.5	33.3	39.9	13.2	23.6	31.8	6.8	18.1	47.1
C) No.	濁度	6.4	6.4	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	23.8	23.8	23.8	23.8	30.5	30.5	30.5	44.7	44.7	44.7	12.1	23.4	52.4
現像剤(C)No =トナー(C)N	$\uparrow \uparrow -N_0$.	10	10	20	20	20	20	20	20	30	30	30	30	40	40	40	20	20	20	6Ca	ecb	ეე9
M)No.	濁度	9.9	9.9	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	19.3	19.3	19.3	19.3	29.3	29.3	29.3	33.2	55.1	63.3	5.3	5.3	5.3
現像剤(M)No. =トナー(M)No	トナーNo.	¥.	H	214	211	214	21	214	214	3#	3#	314	314	41	M 7	# 7	2#3	QHS	5Nc	Н 9	H9	# 19
(Y)No. -(Y)No.	遍度	10.3	11.4	18.3	22.1	35.3	46.0	55.1	58.3	33.4	46.0	56.8	63.3	33.8	9.33	62.2	32.6	35.6	35.6	7.3	7.3	7.3
現像剤(Y)No. =トナー(Y)No	トナーNo.	١٧a	1Yb	2Ya	2Yb	2Yc	2Yd	2Ye	2Yf	3Ya	3Yb	3Yc	3Yd	4Ya	4Yb	4Yc	5γ	57	57	۷9	λ9	6У
Bk)No. (Bk)No.	適度	6.2	6.2	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	18.5	18.5	18.5	18.5	22.3	22.3	22.3	31.5	31.5	31.5	6.4	6.4	6.4
現像剤(Bk)No =トナー(Bk)N		1Bk	1BK	2Bk	2Bk	2Bk	2Bk	2Bk	2Bk	38k	38k	3BK	38k	4Bk	4BK	4Bk	5Bk	58k	58k	6Bk	68k	6Bk
現像剤群 (トナー群)	No.	-	2	က	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21

[0174]

〔現像剤の製造〕

 $\verb| ++-1 B k \sim 1 C, | ++-2 B k \sim 2 C, | ++-3 B k \sim 3 C, | ++-4 B$

 $k\sim 4$ C、トナー 5 B $k\sim 5$ C、トナー 6 B $k\sim 6$ C c の各トナー 1 O 質量部と、スチレンーメタクリレート共重合体で被覆した 4 5 μ mフェライトキャリア 1 O O 質量部とを混合することにより、評価用の現像剤 1 B $k\sim 1$ C、現像剤 2 B $k\sim 2$ C、現像剤 3 B $k\sim 3$ C、現像剤 4 B $k\sim 4$ C、現像剤 5 B $k\sim 5$ C、現像剤 6 B $k\sim 6$ C c を製造した。

[感光体の作製]

下記のごとくして、実施例に用いる感光体を作製した。

[0175]

感光体1の作製

下記中間層塗布液を調製し、洗浄済み円筒状アルミニウム基体上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚 0.3 μmの中間層を形成した。

[0176]

〈中間層 (UCL) 塗布液〉

ポリアミド樹脂(アミランCM-8000:東レ社製)

6 0 g

メタノール

1600ml

下記塗布液成分を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を浸漬塗布法で塗布し、前記中間層の上に乾燥膜厚0.2 μmの電荷発生層を形成した。

[0177]

〈電荷発生層(CGL)塗布液〉

Y型チタニルフタロシアニン (Cu-Kα特性X線によるX線回折の

最大ピーク角度が 2θ で27.3)

60 g

シリコーン樹脂溶液(KR5240、15%キシレンーブタノール溶液

:信越化学社製)

7 0 0 g

2-ブタノン

2 0 0 0 m 1

下記塗布液成分を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液 を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成 した。

[0178]

〈電荷輸送層(CTL)塗布液〉

電荷輸送物質 (4-メトキシー4'-(4-メチルーα-フェニルスチリル)

トリフェニルアミン)

200g

ビスフェノール2型ポリカーボネート

(ユーピロン 2 3 0 0 : 三菱ガス化学社製)

300g

ヒンダードアミン(サノールLS2626:三共社製)

3 g

1. 2 - ジクロロエタン

2 0 0 0 m l

感光体2の作製

感光体1の作製において、電荷輸送層までは同様に塗布した。

[0179]

〈表面保護層〉

電荷輸送物質 (4-メトキシー4'- (4-メチルーα-フェニルスチリル)

トリフェニルアミン)

200g

ビスフェノールZ型ポリカーボネート

(ユーピロン Z 3 0 0 : 三菱ガス化学社製)

300g

ヒンダードアミン化合物(サノールLS2626:三共社製)

3 g

コロイダルシリカ (30%メタノール溶液)

8 g

ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子(平均粒径 $0.5 \mu m$) 100 g

1ーブタノール

50 g

を混合し、溶解して表面保護層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に浸漬塗布法で塗布し、100℃、40分の加熱硬化を行い乾燥膜厚4μmの表面保護層を形成し、感光体2を作製した。

[0180]

実施例1 (表面層にフッソ系樹脂粒子を含有する感光体2を用いた例)

〈評価〉

各実施例、比較例において、表 2 に示す組み合わせの現像剤群(トナー群)を用い、Y (イエロー)、M (マゼンタ)、C (シアン)、B k (ブラック)の各現像手段を有する図 1 記載のカラーデジタル複写機に搭載し、オリジナル画像に白地部、B k 及び Y、M、C のソリッド(べた)画像部、文字画像部、ハーフト

ーン画像を有するA4画像を常温常湿(20℃、50%RH)下、1万枚印刷し 評価した。評価項目、評価方法、評価基準を下記に記載する。

[0 1 8 1]

文字チリ

文字画像を形成し、目視及び20倍ルーペにて文字周辺のトナーチリを観察し 、以下の基準で評価した。

[0182]

- ◎:ルーペ観察でも、文字周辺のトナーチリが観察されない(良好)
- ○:目視では判別できないが、ルーペでは文字周辺のトナーチリが観察される (実用上問題ない)
- ×:目視で文字周辺のトナーチリが観察され、文字の鮮鋭性が劣る(実用上問 題あり)

転写抜け

濃度 0.4 のハーフトーン画像を転写紙(坪量 200 g / m 2)の両面に形成し、転写抜けによるホワイトスポットの発生を目視にて評価した。

[0183]

- ◎◎:まったく転写抜けない(非常に良好)
- ◎:画像100枚あたり裏面のみ1~2個の転写抜けが存在するものの凝視しなければ判別できない(良好)
- ○:画像50枚あたり1~4個の転写抜けが存在するものの凝視しなければ判別できない(実用上問題ない)
 - ×:画像50枚あたり、表裏関係なく、5個以上の明瞭な転写抜けが存在する (実用上問題あり)

ブラックスポット

ハーフトーン画像に、周期性が感光体の周期と一致し、ブラックスポット(苺 状のスポット画像)がA4サイズ当たり何個あるかで判定した。

[0184]

◎:0.4 mm以上のブラックスポットの発生頻度:全ての複写画像が3個/A4以下(良好)

- ○:0.4 mm以上のブラックスポットの発生頻度:4個/A4以上、15個/A4以下が1枚以上発生(実用上問題なし)
- ×:0.4 mm以上のブラックスポットの発生頻度:16個/A4以上が1枚以上発生(実用上問題有り)

画像濃度

画像濃度の測定は、各色のべた部を濃度計「RD-918」(マクベス社製)を使用し、記録紙をゼロとした相対反射濃度で測定した。

[0185]

- ○:Bk、及びY、M、Cのソリッド(べた)画像部の各濃度が1.2以上 (良好)
- ○:Bk、及びY、M、Cのソリッド(べた)画像部の各濃度が0.8以上 (実用上問題なし)
- ×: Bk、及びY、M、Cのソリッド(べた)画像部の各濃度が0.8未満 (実用上問題あり)

(鮮鋭性)

画像の鮮鋭性は、低温低湿(10℃20%RH)、高温高湿(30℃80%RH)の両環境において画像を出し、文字潰れで評価した。3ポイント、5ポイントの文字画像を形成し、下記の判断基準で評価した。

[0186]

- ◎:3ポイント、5ポイントとも明瞭であり、容易に判読可能
- ○:3ポイントは一部判読不能、5ポイントは明瞭であり、容易に判読可能
- ×:3ポイントは殆ど判読不能、5ポイントも一部あるいは全部が判読不能

KNC方式のデジタル複写機のプロセス条件

画像形成のライン速度L/S:160mm/sec

感光体(180mm φ)の帯電条件:現像部での感光体表面電位-750V

像露光光:半導体レーザ(波長:780nm)

現像条件(非接触現像)

DCバイアス=-650V

ACバイアス:Vp-p=1. 8kV, 周波数=8kHz

Dsd (感光体と現像スリーブの最近接距離) = 500μ m

押圧規制力=10gf/mm

押圧規制棒=SUS416 (磁性ステンレス製) /直径3 mm

現像スリーブ=直径20mm

現像剤層厚=150 μ m

転写条件(図2の符号を付けて説明する)

転写ベルト31:ウレタンゴム製、厚さ0.61mm、周長 ϕ 52mm、使用時の伸長率3%、体積抵抗率10 $10\sim10^{11}\Omega$ ・cm(20 $\mathbb C$,60%RH)。

[0187]

転写前ローラ(第1の電極)32:両側端に突き当てコロを有し、転写ベルト31と像担持体10との間隙を規制する。バイアス電圧印加可能。

[0188]

コロナ放電器(第2の電極)34:放電ワイヤとサイドプレートとの間隔7.

5 mm、放電ワイヤと像担持体10との間隔7.0 mm、放電ワイヤの線径0.

08mm、放電ワイヤの材質WO3、電極プレートの材質SUS304。

[0189]

駆動ローラ33:外径15.3mm、表面粗度Rmax.55~85μm 転写電流電源HV1:+3.5KV~+7.5KV

転写前ローラ32へのバイアス電源 HV2:-1000V~-2500V 感光体のクリーニング条件

クリーニングブレード:ウレタンゴムブレードを感光体回転方向にカウンター 方式で当接した。

[0190]

結果を表3に示す。

[0191]

【表3】

現像剤群 (トナー群) No.	文字チリ	転写抜け	ブラック スポット	画像濃度	鮮鋭性	備考
1	0	× _	0	×	×	本発明外
2	0	0	0	0	0	本発明内
3	0	0	0	0	0	本発明内
4	0	00	0	0	0	本発明内
5	0	00	0	0	0	本発明内
6	0	00	0	0	0	本発明内
7	0	0	0	0	0	本発明内
8	×	0	0	0	×	本発明外
9	0	0	0	0	0	本発明内
10	0	0	0	0	0	本発明内
11	0	0	0	0	0	本発明内
12	0	0	×	0	×	本発明外
13	0	0	0	0	0	本発明内
14	0	0	0	0	0	本発明内
15	×	0	×	0	×	本発明外
16	0	0	0	0	0	本発明内
17	0	0	0	0	0	本発明内
18	×	0	×	×	×	本発明外
19	0	0	0	0	0	本発明内
20	0	0	0	0	0	本発明内
21	×	×	0	0	×	本発明外

[0192]

上記表3より、本発明の要件を満足する現像剤群、即ち、各色トナー間の濁度の差が最大5~45の範囲にある現像剤群(No.2、3、4、5、6、7、9、10、11、13、14、16、17、19、20)は文字チリ、転写抜け、ブラックスポット、画像濃度、鮮鋭性とも実用範囲以上の良好な評価を達成しているのに対し、本発明外の現像剤群(No.1、8、12、15、18、21)では、各色トナー間の濁度の差が4.1のNo.1ではトナーの流動性が十分でなく、転写性、画像濃度、鮮鋭性が低下し、濁度の差が47のNo.8、No.21では帯電量のバランスの不安定さから、文字チリ(カラーの文字チリ)が多

く、鮮鋭性が低下している。No. 21では、転写抜けも発生している。又、各色トナーのいずれかの濁度が60以上の現像剤群(No. 12、No. 15、No. 18)は遊離外添剤が過多となり、ブラックスポットが多発して鮮鋭性が低下している。又、本発明の要件を満たす前記現像剤群の中でも、各色トナー間の濁度の差が最大10~35で且つ黒トナーの濁度が20未満の現像剤群(No. 4、5、6、9、10、20)は改善効果が顕著である。

[0193]

実施例2 (感光体1を用い、表面エネルギー低下剤を供給した例)

上記実施例1のKNC方式のデジタル複写機のプロセス条件中の感光体のクリーニング装置を図3に示した剤付与手段を兼ねたブラシロールを持つクリーニング手段に変更し、表面エネルギー低下剤のステアリン酸亜鉛を図3の16Kに設置して、感光体表面にブラシロールを介してステアリン酸亜鉛を供給しながら、実施例1と同様に表2に示す現像剤群(トナー群)を用いて評価した。評価項目、評価方法、評価基準も実施例1と同様にした。

[0194]

図3の剤付与手段を有するクリーニング手段のクリーニング条件

クリーニングブレード:ウレタンゴムブレードを感光体回転方向にカウンター 方式で当接した。

[0195]

クリーニングブラシ:導電性アクリル樹脂、ブラシ毛密度 $(3 \times 10^3 / \text{ c m}^2)$ 、食い込み量を 1.0 mmに設定した。

[0196]

上記の条件での評価をした。その結果、実施例1とほぼ同一の評価結果が得られた。即ち、感光体の表面層がフッ素系樹脂粒子を含有していなくても、感光体表面に表面エネルギー低下剤を供給することにより、実施例1と同様の効果が得られる。

[0197]

実施例3(トナーの粒度分布を変更した例)

(トナー7Bk、7Y、7M、7Cの作製)

前記トナー2 B k、2 Y b、2 M、2 Cのトナー製造において、遠心沈降法による液中の分級のレベルを変えて、 $M(m_1+m_2)$ 等を変えた以外は、同様にしてトナー7 B k、7 Y、7 M、7 Cを作製した。トナー7 B k、7 Y、7 M、7 Cのトナーの個数平均粒径、 $M(m_1+m_2)$ 及びトナー濁度を表 4に示す。

[0198]

これらのトナーの各トナー 10 質量部と、スチレンーメタクリレート共重合体で被覆した 45μ mフェライトキャリア 100 質量部とを混合することにより、評価用の現像剤 78k、 7Y、 7M、 7Cとした現像剤 22 群を作製した。 (トナー 88k、 8Y、 8M、 8Cの作製)

前記トナー2Bk、2Yb、2M、2Cののトナー製造において、遠心沈降法による液中の分級のレベルを変えて、 $M(m_1+m_2)$ 等を変えた以外は、同様にしてトナー8Bk、8Y、8M、8Cを作製した。トナー8Bk、8Y、8M、8Cのトナーの個数平均粒径、 $M(m_1+m_2)$ 及びトナー濁度を表4に示す。

[0199]

これらのトナーの各トナー 10 質量部と、スチレンーメタクリレート共重合体で被覆した 45μ mフェライトキャリア 100 質量部とを混合することにより、評価用の現像剤 8Bk、8Y、8M、8Cとした現像剤 23 群を作製した。

[0200]

【表4】

トナ ー No.	トナー粒子の 個数平均粒径 (μm)	M(m ₁ +m ₂) (%)	濁度	濁度差 (最大-最小)
7Bk	5.4	71.5	14.6	,
7 Y	5.5	72.3	25.6	11.2
7 M	5.4	71.1	14.4	11.2
7C	5.4	72.1	15.7	
8Bk	5.7	68.3	21.5	
8Y	5.8	68.5	37.2	15.7
814	5.7	67.8	23.3	13.7
80	5.7	68.8	23.6	

[0201]

実施例1の現像剤4群(トナー2Bk、2Yb、2M、2C)の代わりに現像剤22群、23群を用いた他は、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

[0202]

【表 5】

現像剤群 (トナー群) No.	文字チリ	転写抜け	ブラック スポット	画像濃度	鮮鋭性
22	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0

[0203]

表5より、前記トナー粒子の相対度数の和(M)が70%以上の現像剤22群は、(M)が70%未満の現像剤23群に比し、評価項目の改善度が優れていることが見られる。

[0204]

【発明の効果】

本発明を用いることにより、KNC方式のトナー転写特性の改善を達成でき、 トナー転写の低下から発生する転写抜けや文字チリ等の画像欠陥を防止でき、且 つ画像濃度や鮮鋭性が良好なカラー画像を形成できる電子写真方式の画像形成装 置、画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

多色トナー重ね合わせ方法を用いた画像形成装置の断面図である。

【図2】

転写ベルトが記録紙を介して電子写真感光体に当接した転写時の状態を示すベルト転写装置の断面図である。

【図3】

本発明の画像形成装置に設置されるクリーニング手段の他の構成図である。

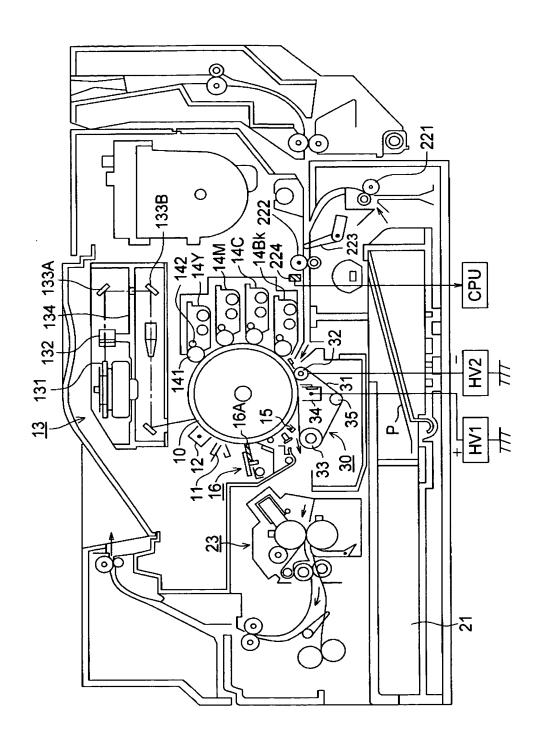
【符号の説明】

- 10 電子写真感光体
- 12 スコロトロン帯電器(帯電極)
- 122 帯電極ワイヤ
- 123 グリッド
- 126 帯電電源
- 127 グリッド電源
- 13 像露光手段
- 14Y、14M、14C、14Bk 現像器
- 16 クリーニング装置
- 224 記録紙先端通過検知センサ (スイッチSW)
- 30 ベルト転写装置
- 31 転写ベルト
- 32 第1の電極(転写前ローラ、従動ローラ)
- 33 駆動ローラ
- 34 第2の電極 (コロナ放電器、転写極)
- 35 テンションローラ
- 37 絶縁性部材(放電防止板)

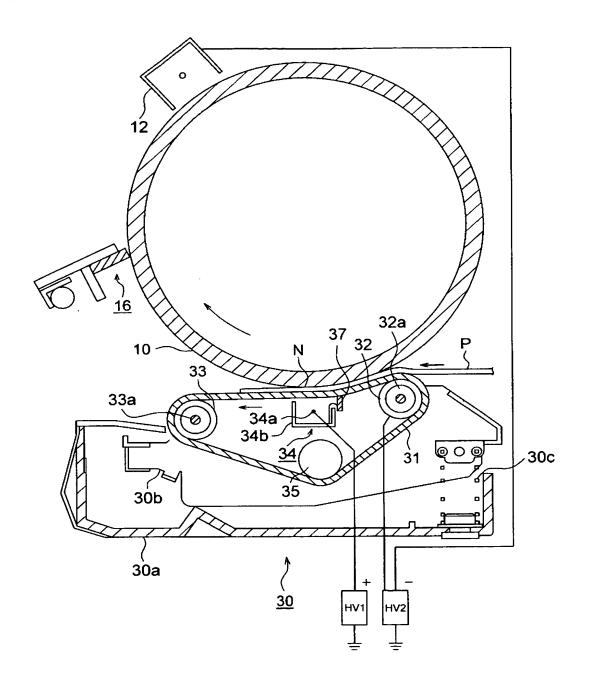
【書類名】

図面

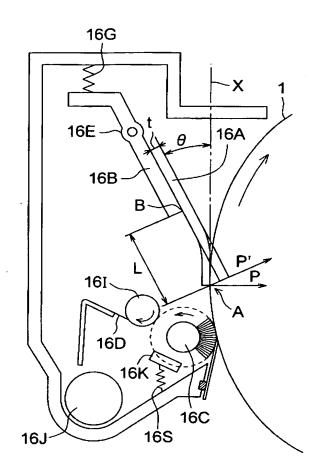
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、KNC方式を用いた画像形成装置を用いて良好なカラーの電子写真画像を作製する画像形成装置、画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 電子写真感光体の周辺に複数の現像手段を有し、該複数の現像手段毎に着色を変えたトナーを用いて、前記電子写真感光体上に色の異なる複数のカラートナー像を重ね合わせて形成し、その後、複数のカラートナー像を一括して記録紙に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該複数の現像手段に用いられる各色トナーの濁度が60未満であり、且つ各色トナー間の濁度の差が最大5~45であることを特徴とする画像形成装置。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-080165

受付番号 50300470455

書類名 特許願

担当官 第二担当上席 0091

作成日 平成15年 3月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月24日

特願2003-080165

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日 [変更理由] 新規登録

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 住 所

氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2003年 8月 4日

[変更理由] 名称変更

> 住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2003年 8月21日 [変更理由] 住所変更

> 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社